

LIQUID CRYSTALLINE (METH)ACRYLATE COMPOUND, LIQUID CRYSTAL COMPOSITION CONTAINING THE COMPOUND, AND OPTICAL FILM USING THE SAME**Publication number:** JP2002265421**Publication date:** 2002-09-18**Inventor:** NAKANO SHUSAKU; MOCHIZUKI SHU; IWATANI KOJI; YAMADA SHINYA; HASHIMOTO TSUTOMU; NAKAYAMA YUJI; HASEGAWA YOSHIKI; KOBAYASHI TORU**Applicant:** NITTO DENKO CORP; TAKASAGO PERFUMERY CO LTD**Classification:****- International:** G02B5/30; C07C69/92; C07C255/55; C08F2/00; C08F20/10; C09K19/18; C09K19/20; C09K19/38; G02F1/13; G02B5/30; C07C69/00; C07C255/00; C08F2/00; C08F20/00; C09K19/10; C09K19/38; G02F1/13; (IPC1-7): C07C69/92; C07C255/55; C08F2/00; C08F20/10; C09K19/18; C09K19/20; C09K19/38; G02B5/30; G02F1/13**- European:****Application number:** JP20010068330 20010312**Priority number(s):** JP20010068330 20010312

Report a data error here

Abstract of JP2002265421

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymerizable liquid crystal compound having a large Δn and good coatability on an oriented film, and capable of being easily oriented. **SOLUTION:** This liquid crystalline (meth)acrylate compound is represented by general formula (1) (wherein, Y1 is $-C_nH_{2n}-$, $-C_nH_{2n}O-$ or $-(C_mH_{2m}O)_p-$ [wherein, n is an integer of 2-12; m is an integer of 2-6; and p is an integer of 2-6]; Y2 and Y3 are each $-CO_2-$, $-OCO-$, $-C\equiv C-$ or a single bond (with the proviso that at least one of Y2 and Y3 is $-C\equiv C-$); Q1 is $-H$ or $-CH_3$; Q2, Q3 and Q4 are each independently $-F$, $-Cl$, $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$ or $-OCH_3$; Q5 is $-CN$, $-F$ or $-OCVH_2V+1$ (wherein, v is an integer of 1-6); and q, s and t are each independently 1 or 2).

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-265421

(P2002-265421A)

(43)公開日 平成14年9月18日(2002.9.18)

(51)Int.Cl.	識別記号	FI	キーワード(参考)
C07C 69/92		C07C 69/92	2H049
255/55		255/55	4H006
C08F 2/00		C08F 2/00	C 4H027
20/10		20/10	4J011
C09K 19/18		C09K 19/18	4J100
審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-68330(P2001-68330)

(22)出願日 平成13年3月12日(2001.3.12)

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(71)出願人 000169468

高砂香料工業株式会社

東京都大田区蒲田五丁目37番1号

(72)発明者 中野 秀作

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

(74)代理人 100092266

弁理士 鈴木 崇生 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶性(メタ)アクリレート化合物、該化合物を含有する液晶組成物およびこれらを用いた光学フィルム

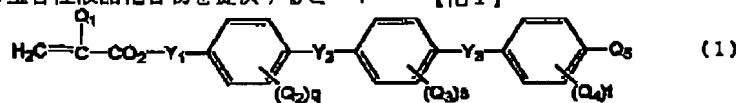
(57)【要約】

【課題】 Δnが大きく、しかも配向膜への塗工性が良好で、容易に配向する重合性液晶化合物を提供すること *

*と。

【解決手段】 一般式(1):

【化1】



(式中、Y₁ は-C、H₂-、-C、H₂-O-または-(C、H₂-O)-、-を示し(但し、n=2~12、m=2~6、p=2~6の整数である)、Y₂、Y₃は-CO₂-、-OCO-、-C≡C-または単結合を示し(但し、Y₂、Y₃の少なくとも一方が-C≡C-である)、Q₁ は-Hまたは-CH₃を示し、Q₂、Q₃、

Q₄ はそれぞれ独立に-F、-Cl、-H、-CH₃、-C₂H₅または-OCH₃を示し、Q₅は-CN、-Fまたは-OC_vH_{m-1}(但し、v=1~6の整数である)を示し、q、s、tはそれぞれ独立して1または2を示す。)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物。

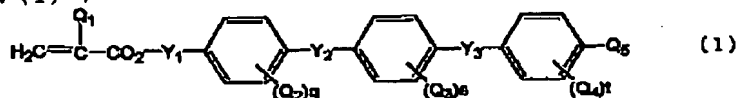
(2)

特開 2002-265421

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1) :



(式中、 Y_1 は $-\text{C}_n\text{H}_{2n}-$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}-$ または $-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-$ を示し (但し、 $n=2\sim 12$ 、 $m=2\sim 6$ 、 $p=2\sim 6$ の整数である)、 Y_2 、 Y_3 は $-\text{C}_n\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ または単結合を示し (但し、 Y_2 、 Y_3 の少なくとも一方が $-\text{C}\equiv\text{C}-$ である)、 Q_1 は $-\text{H}$ または $-\text{CH}_3$ を示し、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 はそれぞれ独立に $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}$ または $-\text{OCH}_3$ を示し、 Q_5 は $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ または $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ (但し、 $v=1\sim 6$ の整数である) を示し、 q 、 s 、 t はそれぞれ独立して 1 または 2 を示す。) で表される液晶性 (メタ) アクリレート化合物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の液晶性 (メタ) アクリレート化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載の液晶性 (メタ) アクリレート化合物とキラル化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物。

【請求項 4】 (メタ) アクリロイルオキシ基を 2 つ以上有する多官能 (メタ) アクリレート化合物を、さらに含有することを特徴とする請求項 2 記載の液晶性組成物。

【請求項 5】 (メタ) アクリロイルオキシ基を 2 つ以上有する多官能 (メタ) アクリレート化合物を、さらに含有することを特徴とする請求項 3 記載の液晶性組成物。

【請求項 6】 請求項 1 記載の液晶性 (メタ) アクリレート化合物、(メタ) アクリロイルオキシ基を 2 つ以上有する多官能 (メタ) アクリレート化合物およびキラル化合物を含有することを特徴とするコレステリック液晶フィルムを製造するための液晶性組成物。

【請求項 7】 請求項 1 記載の液晶性 (メタ) アクリレート化合物、(メタ) アクリロイルオキシ基を 2 つ以上有する多官能 (メタ) アクリレート化合物およびキラル化合物を含有することを特徴とする円偏光二色性光学素子用コレステリック液晶性組成物。

【請求項 8】 請求項 1 記載の (メタ) アクリレート化合物または請求項 2～7 のいずれかに記載の液晶性組成物を配向膜上に塗工し、加熱配向させた後、(メタ) アクリロイルオキシ基を反応させて配向構造を固定することにより得られる液晶配向フィルムからなる光学フィルム。

【請求項 9】 請求項 3 または 5 記載の液晶性組成物から得られた請求項 8 記載の光学フィルムからなる選択反射フィルム。

【請求項 10】 請求項 9 記載の選択反射フィルムと位相差フィルムを積層したコレステリック偏光子。

【請求項 11】 請求項 8、9 または 10 記載の光学フィルムを組み込んだ液晶ディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な液晶性 (メタ) アクリレート化合物およびこれを含有する液晶性組成物および当該液晶性組成物から得られる光学フィルムに関する。光学フィルムは、各種位相差フィルム (光学補償フィルム) やコレステリック偏光子等として液晶ディスプレイに組み込んで使用される。

【0002】

【従来の技術】 従来、液晶ディスプレイに使用される光学補償板等の光学フィルムには、高分子フィルムの延伸技術をした複屈折フィルムが用いられてきたが、最近では延伸処理では不可能な、より高度な配向状態、すなわち傾斜配向、ねじれ配向等の配向を得るために液晶ポリマーあるいは重合性官能基を有する液晶化合物を配向処理した液晶配向フィルムが開発されている。

【0003】 また、液晶ポリマーまたは液晶性 (メタ) アクリレート化合物等の重合性液晶化合物とキラル化合物を組み合わせた組成物をコレステリック配向させて得られる液晶配向フィルム (選択反射フィルム) の選択反射特性を利用したコレステリック偏光子も実用化されている。前記選択反射特性の選択反射中心波長 λ は $\lambda = n \times P$ (式中、 n は平均屈折率、 P はコレステリックピッチ) で表され、また、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ は $\Delta\lambda = \Delta n \times P$ (式中、 $\Delta n = n_e - n_o$ 、 n_e : 異常光屈折率、 n_o : 常光屈折率) で表される。したがって、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ を広げるには、 Δn の大きな材料が求められる。

【0004】 選択反射フィルムをコレステリック偏光子として、液晶ディスプレイに使用するには可視光領域で選択反射が生じる必要があるが、通常、選択反射フィルムの 1 層での選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ は可視光領域より狭いので、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ を広帯域化するために選択反射フィルムは複数積層されている。そのため、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ の狭い材料を用いた選択反射フィルムでは積層数が多くなり、生産性が低いという問題があった。こうした状況下、選択反射波長帯域 $\Delta\lambda$ の広い材料、すなわち Δn の大きな材料 (重合性液晶化合物等) が求められている。しかし、従来より知られている重合性化合物等で、 Δn の大きなものは、いずれも、溶解

(3)

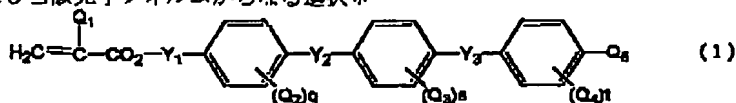
特開2002-265421

3

性、塗工性に乏しく製膜できなかったり、配向性に乏しいため、使用に供しうる選択反射フィルムは得られていない。

【0005】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、 Δn が大きく、しかも配向膜への塗工性が良好で、容易に配向しうる重合性液晶化合物および当該重合性液晶化合物を含有する液晶組成物を提供することを目的とする。さらには、本発明は、当該重合性液晶化合物または液晶組成物から得られる液晶性配向フィルムからなる光学フィルムを提供すること、および当該光学フィルムからなる選択*



(式中、 Y_1 は $-C(H)_n-$ 、 $-C(H)_mO-$ または $(C(H)_mO)_p$ 、 $-$ を示し(但し、 $n=2\sim 12$ 、 $m=2\sim 6$ 、 $p=2\sim 6$ の整数である)、 Y_2 、 Y_3 は $-C(O)_q-$ 、 $-OCO-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合を示し(但し、 Y_2 、 Y_3 の少なくとも一方が $-C\equiv C-$ である)、 Q_1 は $-H$ または $-CH_3$ を示し、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 はそれぞれ独立に $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_6H_5$ または $-OCH_3$ を示し、 Q_5 は $-CN$ 、 $-F$ または $-OC_6H_5$ を示し、 Q_6 は $-CN$ 、 $-F$ または $-OC_6H_5$ を示し、 q 、 s 、 t はそれぞれ独立して1または2を示す。)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物、に関する。

【0008】前記液晶性(メタ)アクリレート化合物は、 Δn が大きく、配向膜への塗工性、配向性も良好である。前記液晶性(メタ)アクリレート化合物の Δn は0.2以上、好ましくは0.25以上である。

【0009】また、本発明は、前記液晶性(メタ)アクリレート化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物、に関する。

【0010】また、本発明は、前記液晶性(メタ)アクリレート化合物とキラル化合物を含有することを特徴とする液晶性組成物、に関する。

【0011】前記液晶性(メタ)アクリレート化合物は液晶性組成物として用いることができ、たとえば、コレステリック液晶性を発現させるキラル化合物を含有させることによりコレステリック配向が可能な組成物となる。

【0012】また、本発明の液晶組成物は、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物を、さらに含有することができる。

【0013】液晶性化合物中に、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物を含有させることにより、硬化物(液晶配向フィ

* 反射フィルム、さらにはこれを組み込んだ液晶ディスプレイを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するため、種々の重合性液晶化合物について検討を重ねた結果、下記特定の化学構造を有する液晶性(メタ)アクリレート化合物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、一般式(1)：

【化2】

ルム)の耐熱性、耐溶剤性を向上させることができる。

【0014】前記液晶性(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物およびキラル化合物を含有する液晶性組成物は、コレステリック液晶フィルムを製造するための液晶性組成物として用いることができる。

【0015】前記液晶性(メタ)アクリレート化合物、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物およびキラル化合物を含有する液晶組成物は、円偏光二色性光学素子用コレステリック液晶性組成物として用いることができる。

【0016】また、本発明は、前記(メタ)アクリレート化合物または前記液晶性組成物を配向膜上に塗工し、加熱配向させた後、(メタ)アクリロイルオキシ基を反応させて配向構造を固定することにより得られる液晶配向フィルムからなる光学フィルム、に関する。

【0017】前記液晶性(メタ)アクリレート化合物または液晶性組成物を配向し、その配向を固定させることにより得られる液晶配向フィルムは、各種光学フィルムとして有用である。前記光学フィルムのなかでも、前記液晶性(メタ)アクリレート化合物およびキラル化合物を含有してなる液晶性組成物から得られた光学フィルムは、選択反射フィルムとして有用である。また、選択反射フィルムは位相差フィルムと積層してコレステリック偏光子とすることができる、さらにこれら光学フィルムは従来の方法に準じて液晶ディスプレイに組み込んで用いられる。

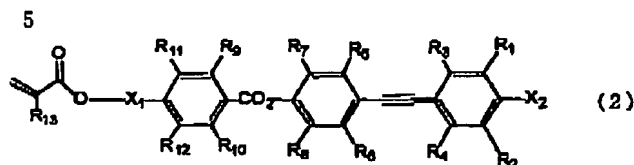
【0018】

【発明の実施の形態】前記一般式(1)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物は、前記構造式のものを特に制限なく使用できるが、その中でも、下記一般式(2)：

【化3】

(4)

特開2002-265421



(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は同一であっても異なっても良く、 $-F$ 、 $-H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、または $-OCH_3$ を示し、 R_{13} は $-H$ または $-CH_3$ を示し、 X_1 は、以下の式、

$X_1: - (CH_2)_a - CH_2 - O - (CH_2)_b - O - (CH_2)_c -$ (10
(a は0~3の整数、 b は0~12の整数、 c は0または1を示す。但し、 $a=1 \sim 3$ の時、 $b=0$ 、 $c=0$ で*

*あり、 $a=0$ の時、 $b=1 \sim 12$ 、 $c=1$ である。) 表される2官能性基を示し、 X_2 は $-CN$ または $-F$ を示す。) で表される液晶性(メタ) アクリレート化合物が溶解性、塗工性、配向性の点で好ましい。

【0019】一般式(2)で表される液晶性(メタ) アクリレート化合物の具体例を表1に挙げる。

【表1】

例示化合物	R ₁	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	X ₁	X ₂		
1	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	a	b	c
2	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	3
3	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	3	1
4	H	H	H	H	CH ₃	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
5	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	CN	0	0	0
6	CH ₃	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	CN	0	7	1
7	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	0	0
8	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	1
9	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	10	0
10	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	0	1	0
11	F	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	0	6	1
12	H	H	CH ₃	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	0	0	1
13	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
14	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
15	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
16	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
17	F	F	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
18	F	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
19	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
20	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
21	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
22	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
23	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	1	0	0
24	H	H	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
25	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
26	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
27	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
28	H	H	H	H	H	H	F	F	H	H	H	H	H	CN	2	0	0
29	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	2	1	0
30	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	2	0	0
31	F	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	CN	3	0	0
32	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	CH ₃	CN	3	0	0
33	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CN	0	10	1
34	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
35	H	H	H	H	H	H	F	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
36	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
37	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
38	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	H	H	H	F	2	0	0
39	H	H	H	H	H	H	F	H	F	H	H	H	H	F	2	1	0
40	F	F	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	F	2	1	0

本発明の液晶性(メタ) アクリレート化合物は、これら例示化合物に限定されるものではない。

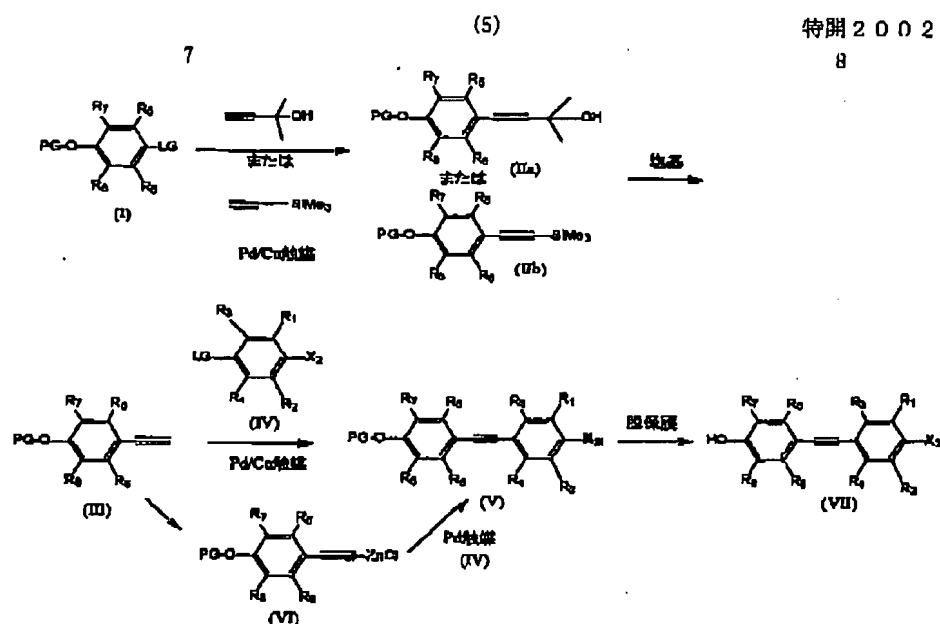
【0020】これらの液晶性(メタ) アクリレート化合物は例えば以下に示される方法で合成することができる。

【0021】すなわち、まず下記化4に記載されているスキーム(1)に示されるように、水酸基が保護されたフェノール誘導体(I)と3-メチル-1-ブチン-3-オールまたはトリメチルシリルアセチレンとをパラジウム/銅触媒によりカップリングして化合物(IIa) また

は化合物(IIb)に変換後、塩基により化合物(III)へ導き、化合物(IV)とパラジウム/銅触媒によりカップリングしてトラン誘導体(V)とし、さらに脱保護基を行うことにより化合物(VII)を合成する。また、化合物(V)は化合物(III)をひとまず亜鉛塩(VI)に変換した後、化合物(IV)とパラジウム触媒によりカップリングすることにより合成することもできる。

【0022】

【化4】



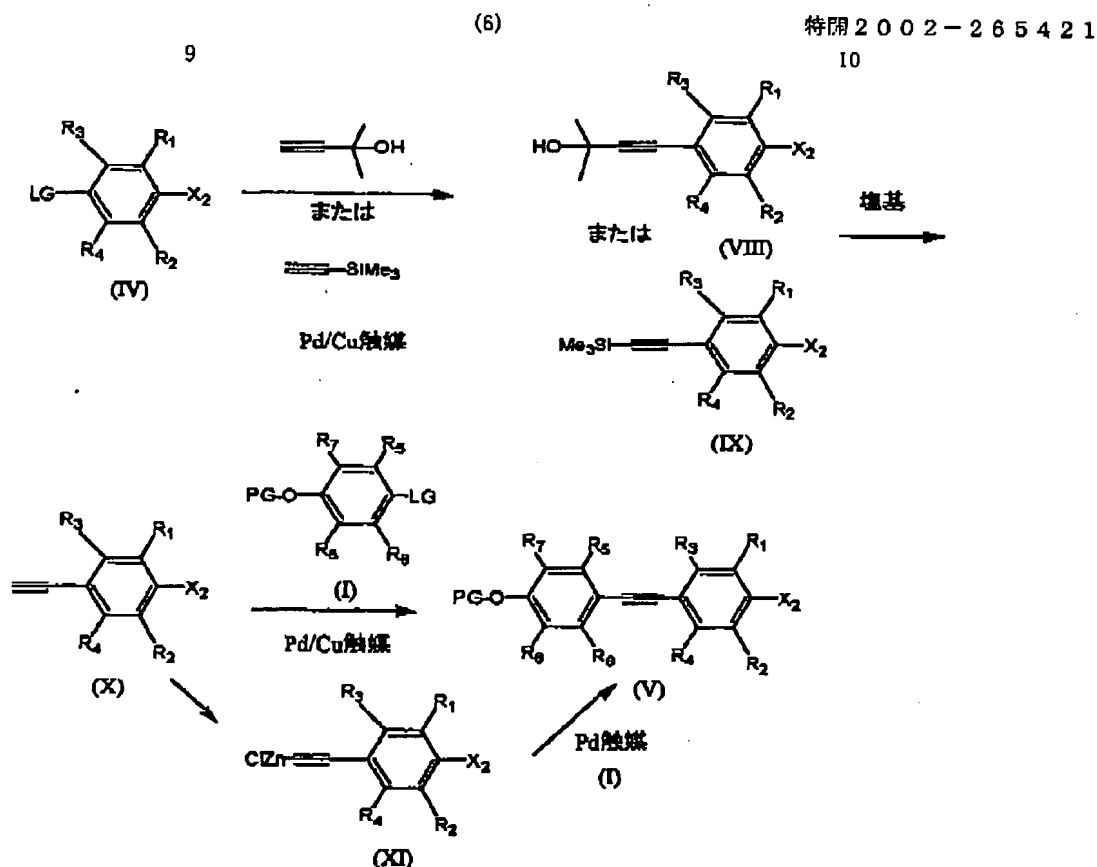
(式中、 $R_1 \sim R_6$ 、 X_1 、 X_2 は前記のものと同じ意味を示す。PGは保護基、LGは $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、オキシトリフルオロメタンスルホニル基 (OTf) などの脱離基を示す。)

【0023】また、スキーム (1) 中のトランジスタ (V) は下記化5に記載されているスキーム (2) に示されるように、化合物 (IV) を3-メチル-1-ブチン-3-オールまたはトリメチルシリルアセチレンとをパラ

ジウム/銅触媒によりカップリングして化合物 (VIII) または化合物 (IX) とした後に、塩基により化合物 (X) に導き、次いで化合物 (I) とパラジウム/銅触媒を用いてカップリング反応させることにより合成することもできる。さらに化合物 (X) をひとまず、亜鉛塩 (XI) とした後、化合物 (I) とカップリングしてもよい。

【0024】

【化5】



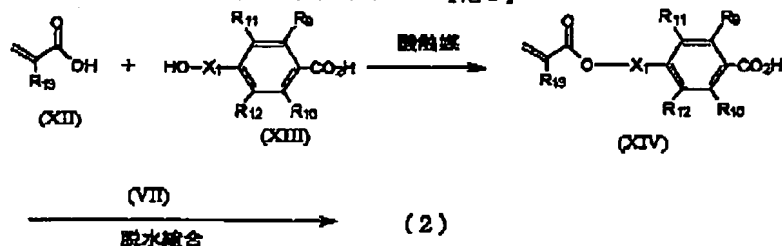
(式中、 $R_1 \sim R_4$ 、 X_1 は前記のものと同じ意味を示す。PG、LG は前記のものと同じ意味を示す。)

【0025】一方、下記化6に記載されているスキーム(3)に示されるように、アクリル酸またはメタクリル酸(XII)と式(XIII)で表される安息香酸誘導体とをパラトルエンスルホン酸、ほう酸などの酸触媒を用いて縮合して得られた化合物(XIV)と、スキーム(1)記載の化合物(VII)とを、N、N'-ジシクロヘキシルカルボ*

* ジイミド、塩化2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウム、ヨウ化2-クロロ-1-メチルピリジウム、カルボニルイミダゾールなどから選ばれる脱水剤を用いて脱水縮合することにより、一般式(2)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物を合成することができる。

【0026】

【化6】



(式中、 $R_{11} \sim R_{14}$ 、 X_1 は前記のものと同じ意味を示す。)

【0027】本発明の液晶性組成物は、一般式(1)で表される液晶性(メタ)アクリレート化合物を中心に構

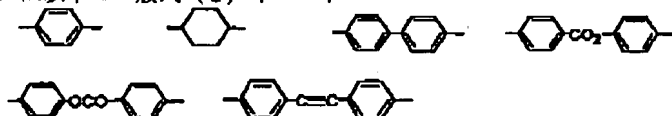
成される。当該化合物はネマチック液晶性の化合物であるから、この化合物にキラル化合物を混合させることによりコレステリック相を発現させることができる。

【0028】添加するキラル化合物は光学活性基を有

11

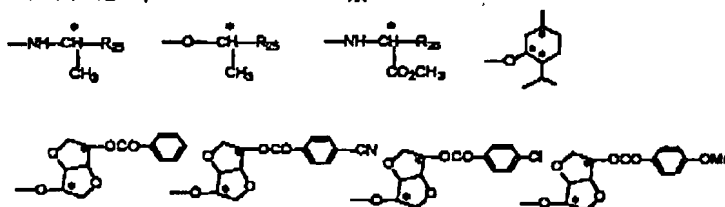
し、液晶性（メタ）アクリレート化合物に添加したときにその配向を乱さないものであれば特に制限されない。キラル化合物は液晶性を有していてもよく液晶性を有しなくてもよいが、コレステリック液晶性を示し、そのグランジャン配向の螺旋軸に対して平行に入射する自然光のうち、ある波長の光の約半分を右（又は左）円偏光として反射し、残りの約半分を左（又は右）円偏光として透過する特性を示すものが好ましい。また、キラル化合物は反応性基を有するもの、有しないもののいずれも使用できるが、液晶性組成物を硬化して得られる硬化物（液晶配向フィルム）の耐熱性、耐溶剤性の点では反応性基を有するものが好ましい。反応性基としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシ基、アジド基、エポキシ基などが挙げられるが、液晶性（メタ）アクリレート化合物の重合反応性基と同様の（メタ）アクリロイルオキシ基が好ましい。また、耐熱性、耐溶剤性の点からすると重合性反応性基は2つ以上有するものが好ましい。

【0029】(メタ)アクリロイルオキシ基を有するキラル化合物として具体的には以下の一般式(3)：



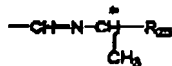
で表されるものを例示できる。

【0031】上記R₁₁は、下記化9、



で表されるものを例示できる。

【0032】上記R_nは、下記化10、
【化10】



で表され、 R_H 中の R_{\pm} は、下記化 11、
【化 11】

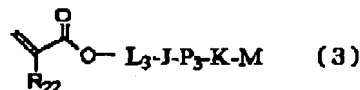
(式中、 R_n は水素原子またはメチル基を示す。 r, u, w, x, y, z は0~10の整数を示し、 $r+u+w>2, x+y+z>2$ である。 α, β は0または1である。 D は光学活性炭素を含有する2 価の有機基を示す)で表されるジ(メタ)アクリレート化合物も好適に 50

(7)

特開 2002-265421

12

* 【化7】

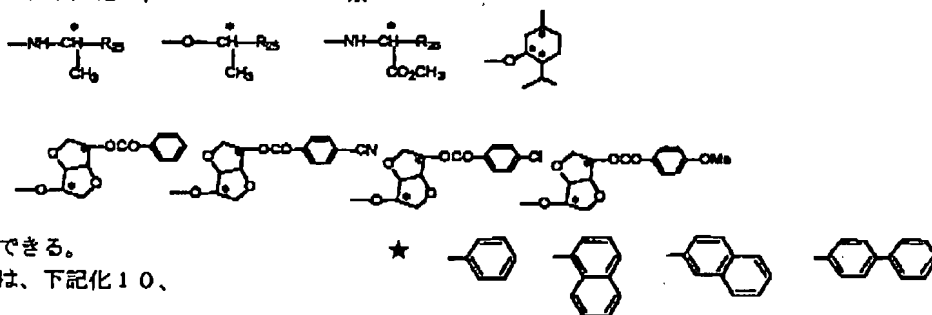


(式中、 R_n は水素原子またはメチル基を示す。L は $-(CH_2)_j$ 、 $-(CH_2)_j$ (但し、j は 0~10 の整数である)、 $-(CH_2)_k$ 、 $O-$ (但し、k は 0~10 の整数である)、 $-(CH_2CH_2O)_l$ 、 $-(CH_2CH_2O)_l$ (但し、l は 0~3 の整数である) を示し、J、K はパラ置換環状置換基を示す。P は $-CO-$ 、 $-$ 、 $-O-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ または単結合を示す。M は、 $-CO-R_n$ または $-R_n$ である。) で表される (メタ) アクリレート化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0030】上記 J, K のパラ置換環状置換基は、下記化 8

【化8】

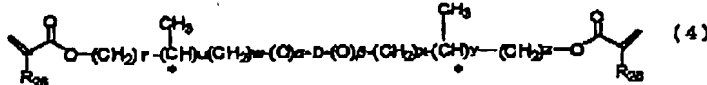
※【化9】



で表されるものを例示できる。

【0033】またキラル化合物として、以下の一般式(4)：

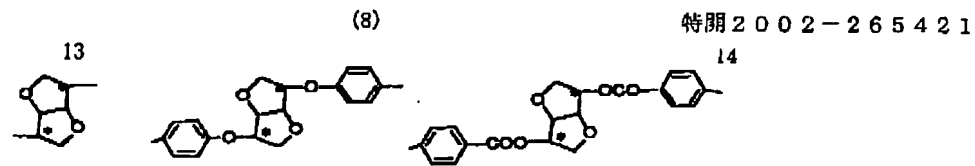
★ 【化12】



使用できる。

【0034】光学活性炭素を含有する2 価の有機基Dとしては例えば、下記化13、

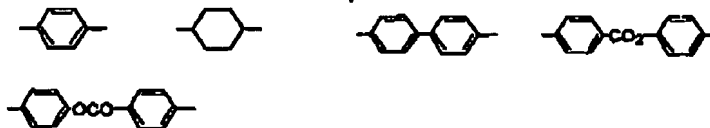
【化 1 3】



が挙げられるが、これに限定されるものではない。上記例示した化合物以外のものであっても、光学活性基を有する(メタ)アクリレート化合物であれば前記例示の化合物と同様に本発明の液晶組成物の構成要素として混合することができる。なお、前記例示のキラル化合物中の*は不斉炭素原子である。

【0035】キラル化合物の添加量は、その添加量により選択反射波長を決定するコレステリックピッチが変化することから、前記添加量の制御で選択反射波長に基づく色を調節することができる。キラル化合物の配合量が高いほどピッチが小さくなり、反射光が短波長側にシフトする。一方、キラル化合物を多量に添加すると液晶性(メタ)アクリレート化合物の配向性を低下させるおそれがあるため、キラル化合物の配合量は液晶性(メタ)アクリレート化合物100重量部に対し、30重量部以下とするのが好ましい。さらには20重量部以下とするのがより好ましい。また、コレステリック相を発現させるためにはキラル化合物の添加量を1重量部以上とするのが好ましい。さらには2重量部以上とするのがより好ましい。

【0036】さらに、本発明の液晶性(メタ)アクリレート化合物には、硬化物(液晶配向フィルム)の耐熱性、耐溶剤性を向上させるために、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物を添加することもできる。多官能(メタ)アクリレート化合物は液晶性(メタ)アクリレート化合物の液晶性、配向性を低下させないものであれば特に限定はなく、液晶性化合物であっても非液晶性化合物であってもよい。



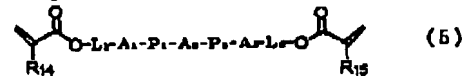
が挙げられる。上記例示のパラ置換環状基のそれぞれの水素原子はメチル基、メトキシ基、フッ素原子と置き換わっても良い。

【0039】また、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する非液晶性ジアクリレート化合物としては、(メタ)アクリロイルオキシ基同士が脂肪族炭化水素で連結したものや芳香族炭化水素で連結したもの、特開平11-130729号公報に記載されている様な多環系化合物からアルキレンスパーサーを介してまたは介さずに(メタ)アクリロイルオキシ基が結合した化合物などが挙げられる。

【0040】(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ有す

*【0037】ここで用いられる(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する液晶性の多官能(メタ)アクリレート化合物としては、一般に知られている液晶性ジアクリレート化合物、ジメタクリレート化合物を使用することができるが、液晶性組成物、さらには重合した後に調製されるフィルムが大きな Δn を維持できるように、なるべく大きな Δn を有する化合物が好ましい。(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ有する液晶性化合物としては以下の一般式(5)：

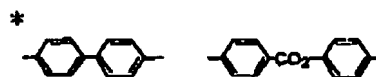
【化14】



(式中、 R_{14} 、 R_{15} は水素原子またはメチル基を示す。 L_1 は $-(CH_2)_d-$ (但し、 d は0~10の整数である)、 $-(CH_2)_e-O-$ (但し、 e は1~10の整数である)、 $-(CH_2)_f-CH_2-O-$ (但し、 f は0~3の整数である)を示し、 L_2 は $-(CH_2)_d-$ (但し、 d は0~10の整数である)、 $-O(CH_2)_e-$ (但し、 e は1~10の整数である)、 $-(OCH_2)_f-CH_2-$ (但し、 f は0~3の整数である)を示し、 P_1 、 P_2 はそれぞれ $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-CH=CH-$ または単結合を示す。 A_1 、 A_2 、 A_3 はそれぞれパラ置換環状基を示す。)で表される化合物が挙げられる。

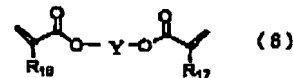
【0038】上記パラ置換環状基 A_1 、 A_2 、 A_3 としては以下の化15、

【化15】



る非液晶性化合物としては以下の一般式(6)：

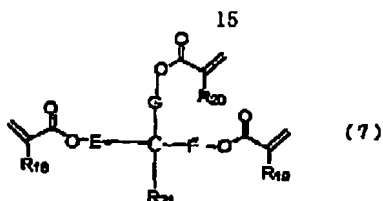
【化16】



(式中、 Y は炭素数2~12の直鎖または分岐鎖のアルキレン基を示し、 R_{16} 、 R_{17} は水素原子またはメチル基を示す。)で表される化合物が挙げられる。

【0041】(メタ)アクリロイルオキシ基を3つ有する非液晶性化合物としては以下の一般式(7)：

【化17】



(式中、E、F、Gはそれぞれ $-(CH_2)_i-$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-(CH_2)_g-$ 、 $-(CH_2)_i-$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-(CH_2)_g-$ 、 $-(CH_2)_i-$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-(CH_2)_g-$ 、 $-(CH_2)_i-$ 、 $-(CH_2)_h-$ 、 $-(CH_2)_g-$ を示し、 R_{18} 、 R_{19} 、 R_{21} は水素原子またはメチル基を示し、 R_{22} は水素原子または炭素数1~4のアルキル基を示す)で表される化合物が挙げられる。

【0042】上記以外の化合物であっても、(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する各種の液晶性または非液晶性化合物として多数の種類が知られており、それらを本発明の液晶性組成物を構成する液晶性の多官能(メタ)アクリレート化合物として使用しても良い。

【0043】(メタ)アクリロイルオキシ基を2つ以上有する多官能(メタ)アクリレート化合物の添加量は、多量に添加すると液晶性(メタ)アクリレート化合物の配向性を低下させるおそれがあるため、多官能(メタ)アクリレート化合物の配合量は液晶性(メタ)アクリレート化合物100重量部に対し、50重量部以下とするのが好ましい。さらには30重量部以下とするのがより好ましい。

【0044】さらに、本発明の液晶性組成物には、配向性をより良好にしたり、基板への塗布性を向上させるためにレベリング剤などの添加剤あるいは、安定剤、可塑剤などの無機や有機、あるいは金属類などからなる種々の添加剤を必要に応じて配合することができる。

【0045】前記液晶性(メタ)アクリレート化合物またはこれにキラル化合物等を添加した液晶性組成物は、配向膜上に塗工し、加熱配向させた後、(メタ)アクリロイルオキシ基を反応させて配向構造を固定することにより液晶配向フィルムとすることができる。

【0046】液晶性組成物等の配向膜上への塗工は、加熱溶解方式でもよく、または有機溶剤による溶液として塗工することもできる。通常、有機溶剤による溶液として塗工する。塗工はパーコーターやスピンコーター、ロールコーターなどの適宜な塗工機にて行なうことができる。前記有機溶媒は液晶性組成物等を溶解しうるものを特に制限なく使用できるが、生産性の点で高沸点の溶媒は好ましくない。有機溶剤としてはメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等が好ましく用いられる。

【0047】配向膜としては、従来知られているものを採用できる。たとえば、基板の上にポリイミドやポリビニルアルコール等からなる薄膜を形成して、それをレーヨン布等でラビング処理したラビング膜、斜方蒸着膜、シ

(9)

特開2002-265421

18

ンナメートやアゾベンゼンなど光架橋基を有するポリマーあるいはポリイミドに偏光紫外線を照射した光配向膜、延伸フィルムなどが用いられる。その他、磁場、電場配向、ずり応力操作により配向させることもできる。なお、前記基板としては、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ノルボルネン樹脂、ポリビニルアルコール、ポリイミド、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンやポリエーテルスルホン等のプラスチックからなるフィルムやガラス板が用いられる。

【0048】加熱配向の温度は、一般的には、液晶性組成物のCr(結晶相)/N(ネマチック相)転移温度以上、N(ネマチック相)/I(等方相)転移温度以下で行なわれる。高温になると、熱重合進行して配向を阻害する懸念があるためCr/Nの相転移温度+50℃以下とするのが好ましい。加熱配向時間は、特に制限されないが、10秒~10分程度の範囲が好ましい。

【0049】配向構造の固定は、液晶性組成物等の(メタ)アクリロイルオキシ基を反応させて硬化させることにより行なうが、硬化手法としては活性エネルギー線照射により硬化させるのが好ましい。活性エネルギー線としては紫外線、電子線等が用いられるが、特に紫外線が好ましい。紫外線を照射する場合には、光重合開始剤を添加することで硬化反応を迅速に進行させることができる。光重合開始剤は特に限定されないが、例えば、ベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、ベンジルケタール類などが挙げられる。光重合開始剤の添加量は液晶性組成物に対して0.1~10重量%、さらに好ましくは0.3~5重量%である。なお、液晶性組成物によっては加熱配向後、Cr/Nの相転移温度以下になっても結晶が析出せず配向状態を維持するものがあるので、この場合は室温で活性エネルギー線を照射することができる。温度が下がると結晶化しやすい場合はCr/Nの相転移温度以上の温度で活性エネルギー線を照射する。

【0050】こうして基板上に形成された液晶配向フィルムは光学フィルムとして使用される。液晶配向フィルムは、基板との一体物としてそのまま光学フィルムの形成に用いることができ、基板から剥離して、別の基板に転写して用いることもできる。液晶配向フィルムの厚さは通常0.1μm~20μm程度が好ましい。

【0051】光学フィルムの具体例として、例えば、液晶性(メタ)アクリレート化合物にキラル化合物を添加した液晶性組成物から得られる選択反射フィルムが挙げられる。選択反射フィルムは可視光領域の一部に選択反射波長帯域を有し、当該選択反射波長帯域はキラル化合物の使用量を適宜に調整することにより変更できる。なお、選択反射フィルムの選択反射波長帯域を、可視光領域全体に広げる方法としては、キラル化合物の添加量を変えて作製した複数の選択反射フィルムを積層する方法

17

と、得られた選択反射フィルム上に異なる選択反射波長帯域を有する液晶性組成物溶液を重ねて塗工する方法がある。

【0052】前記選択反射フィルムに位相差フィルムを積層するとコレステリック偏光子が得られる。位相差フィルムとしては $\lambda/4$ 板が好適であり、例えば高分子フィルムを延伸処理した複屈折性フィルムや液晶性材料からなる光学的異方性層を有する液晶配向フィルムが使用される。 $\lambda/4$ 板として使用される延伸フィルムの素材としては従来より知られているものを特に制限なく使用できるが、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリビニルアルコール等が好適である。コレステリック偏光子の作製は、選択反射フィルムと $\lambda/4$ 板を粘着剤等により貼り合わせて積層する方法、 $\lambda/4$ 板を基板として、 $\lambda/4$ 板上に液晶性組成物を塗工、加熱配向、固定して選択反射フィルムを積層する方法により行うことができる。

【0053】また、得られた光学フィルム（液晶配向フィルム）は、上記選択反射フィルム以外に位相差フィルム（光学補償フィルム）、ねじれ位相差フィルム、傾斜位相差フィルムなどとして使用される。位相差フィルムは、配向膜上に液晶性組成物を加熱配向、固定形成することで得ることができる。ねじれ位相差フィルムは液晶性組成物に少量のキラル化合物の添加により得られる。キラル化合物の添加量によって、ねじれ角は自由に制御できる。傾斜配向位相差フィルムは、配向膜として、偏光紫外線の斜め照射で得られる光配向膜を用いることにより得られ、偏光紫外線の照射角度、照射量によって傾斜角度を制御することができる。

【0054】

【実施例】以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0055】実施例1

4-（5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ）安息香酸4-（4-シアノフェニルエチル）-2-フルオロフェニル（表1中の例示化合物20）の合成

(i) : 4-シアノ-（3-ヒドロキシ-3-メチルブチニル）ベンゼン（スキーム（2）中の化合物(VIII) : $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, X_1 = CN$ ）の合成
窒素気流下、4-ブロモベンゾニトリル50g（274.7mmol）、3-メチル-1-ブチン-3-オール46.2g（550mmol）、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム0.97g（1.38mmol）、ヨウ化銅0.26g（1.38mmol）、トリフェニルホスフィン2g（7.6mmol）を加え、これにテトラヒドロフラン（THF）100ml、トリエチルアミン20mlを入れ80℃で15時間反応させた。反応液を濃縮し、酢酸エチル300ml、水300mlを加え分液し、有機層を水100mlづつ

(10)

特開2002-265421

18

で2回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残渣のペーストにヘプタンを約250ml加えしばらく攪拌し、析出した結晶を濾過することによって53.6gの結晶を得た。

【0056】 ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ : 1.62 (s, 6H)、2.07 (s, 1H)、3.85 (s, 3H)、7.48 (d, 2H)、7.59 (d, 2H)。

【0057】(ii) : 4-シアノエチルベンゼン（スキーム（2）中の化合物(X) : $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, X_1 = CN$ ）の合成

窒素気流下、上記合成(i)で得られたアルコール体（化合物(VIII)）53.6g、脱水トルエン350ml、粉碎した水酸化ナトリウム11g（274.7mmol）の混合物をDean-Stark管を用いて1.5時間還流し、不溶物を濾過して濾液を濃縮することによって残渣の固形物を得、これをトルエンに溶解し、シリカゲルを加えてしばらく攪拌後、シリカゲルを濾過し、濾液を濃縮し残渣をヘプタンに懸濁して濾過することによって22.18gの目的物を得た。(i)と(ii)の総収率は63.4%であった。

【0058】 ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ : 3.30 (s, 1H)、7.54-7.65 (m, 4H)。

【0059】(iii) : 4-ブロモ-2-フルオロアセトキシベンゼン（スキーム（2）中の化合物(I) : $R_1, R_2, R_3 = H, R_4 = F, LG = Br, PG = \text{アセチル}$ ）の合成

4-ブロモ-2-フルオロフェノール25g（131mmol）、トルエン200ml、ピリジン13.5g（170.3mmol）の混合物を氷冷し、これに無水酢酸17.4g（170.3mmol）を滴下後、室温で1時間攪拌した。反応物を水200mlに投入し、抽出、水洗2回を行い、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を濃縮した後、減圧蒸留（53-54℃/mmHg）を行うことによって26.2gの目的物を得た。収率85.8%。

【0060】(iv) : 4-（4-シアノフェニルエチル）-2-フルオロアセトキシベンゼン（スキーム（2）中の化合物(V) : $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, R_5 = F, X_1 = CN, PG = \text{アセチル}$ ）の合成

窒素気流下、上記合成(iii)で得られたプロモ体（化合物(I)）16g（68.7mmol）、上記合成(ii)で得られたアセチレン体（化合物(X)）10g（78.7mmol）、ビス（トリフェニルホスフィン）ジクロロパラジウム0.5g（0.71mmol）、ヨウ化銅0.14g（0.73mmol）、トリフェニルホスフィン1g（3.8mmol）を加え、これにTHF140ml、トリエチルアミン200mlを入れ80℃で24時間反応させた。反応液を濃縮し、酢酸エチル、

19

水を加え分液し、有機層を水洗2回、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、残渣の固形物23.7gをトルエン300mlに溶解後、シリカゲル14gを加え30分間攪拌した。シリカゲルを濾過し、濾紙上のシリカゲルをトルエン100mlで洗浄し、濾液を濃縮して固形物を得、これに酢酸エチル150ml、ヘプタン1000ml加え冷凍庫で一晩放置し、析出物を濾過して13.3gの目的物を得た。収率63.4%。

【0061】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.35 (s, 3H), 7.12, 7.17 (dd, 1H, J = 8.6 Hz), 7.29-7.32 (m, 1H), 7.35-7.37 (m, 1H), 7.62 (d, 4H)。

【0062】(v): 4-(4-シアノフェニルエチニル)-2-フルオロヒドロキシベンゼン (スキーム

(1) 中の化合物 (VII): R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ = H, R₇ = F, X₁ = CN) の合成
上記合成 (iv) で得られたアセチル体 (化合物 (V)) 13.3g (47.6mmol)、THF 80ml、メタノール 20ml の混合物に炭酸カリウム 13.1g (95.2mmol) の 40ml 水溶液を加え室温で 16時間攪拌した。20%塩酸で pH = 4 とし、酢酸エチルを加えて分液し、水洗を2回行い無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を濃縮した残渣12gにトルエンを84ml加え、還流して溶解させ、ヘプタンを加えて再沈させた後濾過する事によって9.1gの目的物を得た。収率77.6%。

【0063】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 6.99, 7.01 (dd, 1H), 7.29-7.32 (m, 1H), 7.24-7.29 (m, 1H), 7.58 (d, 2H), 7.63 (d, 2H)。

【0064】(vi): 4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸 (スキーム (3) 中の化合物 (XIV): R₁, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ = H, X₁ = -(CH₂ CH₂ O)-) の合成

窒素気流下、フラスコに2-クロロエトキシエタノール 104.9g (842.5mmol)、ジメチルホルムアミド (DMF) 500ml、4-ヒドロキシ安息香酸エチル 70g (421.2mmol)、炭酸カリウム 116.3g (842.5mmol) を入れ 80℃ で 17時間攪拌した。不溶物を濾過後、濾液を濃縮した後、食塩水に投入し、酢酸エチルで抽出後、水洗し無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を濃縮することによって119gの粗4-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸エチルを得た。続いてこれにエタノール150ml、水酸化ナトリウム 33.7g の 200ml 水溶液を加え、70℃で2時間攪拌した。放冷後氷浴にて濃塩酸 72ml を加え析出物を濾過し、濾物を水洗することによって4-(5-ヒドロキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸 (スキーム (3) 中の化合物 (XIII): R₁, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ = H, X₁ = -(CH₂ CH₂ O)-) を 8

(11)

特開 2002-265421

20

9g (76.2mmol) を得た。これにトルエン 800ml、アクリル酸 76.5g (1060mmol)、パラトルエンスルホン酸-水和物 (以下 PTSA とする) 10.1g (53mmol) を加え Dean-Stark 管にてエステル化を3時間行った。不溶物を濾過し、濾物をトルエンにて洗浄後、水に懸濁し濾過し乾燥することによって86gの目的物を得た。収率78%。

【0065】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.82 (t, 2H, J = 4.6 Hz), 3.89 (t, 2H, J = 4.6 Hz), 4.42 (t, 2H, J = 4.6 Hz), 4.35 (t, 2H, J = 4.6 Hz), 5.81, 5.86 (dd, 1H), 6.10, 6.14, 6.18, 6.23 (qs, 1H), 6.40, 6.50 (dd, 1H), 6.96 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 8.04 (d, 2H, J = 8.8 Hz)。

【0066】(vii): 4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸 4-(4-シアノフェニルエチニル)-2-フルオロフェニル (表1中の例示化合物 20) の合成

上記合成 (v) で得られたフェノール体 (化合物 (VI)) 5g (21.1mmol)、上記合成 (vi) で得られた 4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸 (化合物 (XIV)) 7.09g (25.3mmol)、ジクロロメタン 300ml、THF 50ml の混合物に N, N'-ジシクロヘキシルカルボジミド (以下 DCC とする) 6.25g (30.4mmol)、4-ジメチルアミノピリジン (以下 DMAP とする) 0.04g (0.3mmol) を加え室温で15時間攪拌した。析出物を濾別し、濾液を濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラム (トルエン/酢酸エチル = 10/1 (容量比)) で精製し 8.5g 得、これをエタノール 40ml で再結晶させ 7.0g の目的物を得た。収率 66.5%。

【0067】¹H-NMR (CDCl₃) δ: 3.17 (t, 2H, J = 4.78 Hz), 3.92 (t, 2H, J = 4.8 Hz), 4.24 (t, 2H, J = 4.8 Hz), 4.37 (t, 2H, J = 4.8 Hz), 5.84-5.86 (m, 1H), 6.13-6.18 (m, 1H), 6.42-6.45 (m, 1H), 7.02 (d, 2H, J = 9.0 Hz), 7.28 (m, 1H), 7.36-7.40 (m, 2H), 7.63 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 7.66 (d, 2H, J = 8.6 Hz), 8.15 (d, 2H, J = 9.0 Hz)。

【0068】得られた例示化合物 20 の結晶相からネマチック相への相転移温度は 89℃ であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は 183℃ であった (相転移温度: Cr 89 N 183 I)。また、屈折率異方性 (以下 Δn とする) は 0.31 であった。Δn の測定は Merck 社製液晶 ZLI-1132 に例示化合物 2

(12)

特開2002-265421

21

0を15重量%溶解させ、偏光顕微鏡（ハロゲンランプを光源とし干渉フィルター $\lambda_m = 595\text{nm}$ を使用）によりリターデーションを測定して、100重量%に外挿して Δn を計算した（以下の実施例もすべて同様にして測定した）。

【0069】実施例2~18

22

* 実施例1と同様にして、表2に示す例示の液晶性（メタ）アクリレート化合物を合成した。得られた液晶性（メタ）アクリレート化合物の相系列相転移温度および Δn 値を表2に示す。

【0070】

* 【表2】

実施例	例示化合物	相転移温度 (°C)	Δn 値
1	20	Cr 89 N 183 I	0.31
2	3	Cr 99 N 218 I	0.33
3	2	Cr 112 N 228 I	0.35
4	1	Cr 130 N 212 I	0.33
5	30	Cr 81 N 165 I	0.28
6	7	Cr 86 N 204 I	0.32
7	15	Cr 80 N 135 I	0.27
8	9	Cr 80 N 172 I	0.29
9	14	Cr 98 N 210 I	0.30
10	13	Cr 123 N 250 I	0.35
11	10	Cr 77 N 191 I	0.30
12	25	Cr 73 N 145 I	0.27
13	8	Cr 124 N 181 I	0.32
14	23	Cr 105 N 196 I	0.32
15	4	Cr 94 N 171 I	0.31
16	21	Cr 100 N 165 I	0.29
17	19	Cr 102 N 191 I	0.30
18	28	Cr 112 N 157 I	0.27

【0071】実施例19

4-（5-アクリロイルオキシ-3-オキサペンチルオキシ）安息香酸4-（4-シアノ-3-フルオロフェニルエチニル）フェニルの（表1中の例示化合物18）の合成

(i) : 2-フルオロ-4-トリフルオロメタンスルホンベンゾニトリル（スキーム（1）中の化合物（IV）：R₁ = F, R₂, R₃, R₄ = H, X₁ = CN, LG = OTf）の合成

窒素雰囲気下、トルエン100mlとTHF10mlの溶液中に2-フルオロ-4-ヒドロキシベンゾニトリル 9.89g (72.1mmol) を溶解し、ピリジン 8.56g (108.2mmol) を加えた。この溶液に氷温下でトリフルオロメタンスルホン酸無水物 24.4g (86.5mmol) を滴下し、2.5時間攪拌した。飽和重曹水を加えて反応を止め、酢酸エチルで抽出した。有機相を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、シリカゲルクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル=4/1（容量比））で精製して、目的物19.1gを得た。収率98%。

【0072】¹H-NMR (CDCl₃) δ : 7.24 (m, 2H), 7.81 (m, 1H)。

【0073】(ii) : 2-フルオロ-4-〔4-（2-テトラヒドロピラニロキシ）フェニル〕エチニルベンゾニトリル（スキーム（1）中の化合物（V）：R₁ = F, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ = H, X₁ = CN, PG = THP）の合成

窒素雰囲気下、1-エチニル-4-テトラヒドロピラニロキシベンゼン（スキーム（1）中の化合物（III）：R₁, R₂, R₃, R₄ = H, PG = THP）8.11g (40.1mmol)、PdCl₂ [P(C₆H₅)₃]₂ 231.6mg (0.33mmol)、トリフェニルホスフィン 4328g (1.65mmol)、ヨウ化銅（I）125.7mg (0.66mmol) をトリエチルアミン100mlに溶解し、室温で上記合成（i）で得られたトリフラート（化合物（IV））8.99g (33.4mmol) のトリエチルアミン20ml溶液を滴下した。80℃で2.5時間加熱後、飽和塩化アンモニウム水を加えて反応を止め、酢酸エチルで抽出し、有機相を水洗した。無水硫酸マグネシウムで乾燥後、濃縮し、ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して目的物9.23gを得た。収率86%。

【0074】¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.61 (m, 1H), 1.69 (m, 2H), 1.88 (m,

23

2H)、2.02 (m, 1H)、3.62 (m, 1H)、3.87 (m, 1H)、5.46 (t, 1H)、7.05 (m, 2H)、7.31 (m, 2H)、7.46 (m, 4H)、7.57 (m, 1H)。

【0075】(iii) : 2-フルオロ-4-(4-ヒドロキシフェニル)エチルベンゾニトリル (スキーム

(1) 中の化合物(VII) : $R_1 = F, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 = H, X_1 = CN$ の合成
クロロホルム50mlとメタノール5mlの溶媒中に上記合成(ii)で得られた化合物(V) 9.22g (28.7mmol)とPTSA55.2mg (0.29mmol)を溶解し、30分間加熱還流した。冷却後、飽和重曹水を加えてクロロホルムで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濃縮後、ヘキサン/酢酸エチルから再結晶して目的物4.89gを得た。収率72%。

【0076】¹H-NMR (CDCl₃) δ : 6.80 (m, 2H)、7.41 (m, 4H)、7.70 (m, 1H)。

【0077】(iv) : 4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸4-(4-シアノ-3-フルオロフェニルエチル)フェニル (表1中の例示化合物18)の合成

窒素雰囲気下、1,2-ジクロロエタン300ml中に、化合物(XIV) ($R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = H, X_1 = -(CH_2CH_2O), -$) 7.25g (24.6mmol)と上記合成(iii)で得られた化合物(V*

(13)

特開2002-265421

24

*II) 4.87g (20.5mmol)を溶解し、DCC 5.50g (26.7mmol)とDMAP1.26g (10.3mmol)を室温に加え、終夜撹拌した。析出してくる固体をろ過後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー (クロロホルム/酢酸エチル=50:1~20:1 (容量比))で精製後、エタノールから再結晶し、目的物6.97gを得た。収率68%。

【0078】¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.75 (m, 2H)、3.83 (m, 2H)、4.15 (m, 2H)、4.28 (m, 2H)、5.76 (dd, 1H)、6.08 (dd, 1H)、6.35 (dd, 1H)、6.93 (m, 2H)、7.17 (m, 2H)、7.26 (m, 1H)、7.31 (m, 1H)、7.51 (m, 3H)、8.06 (m, 2H)。

【0079】得られた例示化合物18の結晶相からネマチック相への相転移温度は69℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は171℃であった。また、 Δn は0.30であった。

【0080】実施例20~23

実施例19と同様にして、表3に示す例示の液晶性アクリレート化合物を合成した。得られた液晶性アクリレート化合物の相系列相転移温度および Δn 値を表3に示す。

【0081】

【表3】

実施例	例示化合物	相転移温度 (°C)				Δn 値
19	18	Cr	69	N	171	I 0.30
20	29	Cr	118	N	200	I 0.32
21	17	Cr	89	N	145	I 0.27
22	27	Cr	64	N	134	I 0.26
23	33	Cr	89	N	170	I 0.28

【0082】実施例24

4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸4-(4-フルオロフェニルエチル)フェニル (表1中の例示化合物34)の合成(i) : 4-[4-(2-テトラヒドロピラニロキシ)フェニル]エチルフルオロベンゼン (スキーム(1)中の化合物(V) : $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 = H, X_1 = F, PG = THP$)の合成化合物(II I : $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, PG = THP$)化合物3.03g (15.0mmol)のTHF溶液20mlに、0℃にてn-ブチルリチウム110.0ml (15.0mmol, 1.50Mヘキサン溶液)を滴下し、0℃で5分間撹拌後、塩化亜鉛2.05g (15.0mmol)のTHF溶液30mlを滴下して室温で15分撹拌した。反応液を再び0℃とした後、4-ブロモフル

40

オロベンゼン (化合物(IV) : $R_1, R_2, R_3, R_4 = H, X_1 = F, LG = Br$) 2.63g (15.0mmol) THF溶液30mlおよびテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム433mg (0.375mmol)のTHF溶液30mlを加えて0℃にて3時間、その後、室温で48時間撹拌した。反応液に塩化アンモニウム水溶液を加え、エーテルにて抽出し、合わせた有機層を水にて洗浄した。溶媒を留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=14/1 (容量比))で精製した。さらに、メタノール中から再結晶して1.48gの目的物を得た。収率33.3%。

【0083】¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.50 ~ 2.10 (m, 6H)、3.61 (m, 1H)、3.38 (m, 1H)、5.45 (t, 1H)、7.02

25

(m, 2H)、7.31 (m, 4H)、7.45 (m, 4H)。

【0084】(ii): 4-(4-ヒドロキシフェニル)エチニルフルオロベンゼン(スキーム(1)中の化合物(VII)): $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 = H, X_1 = F$ の合成

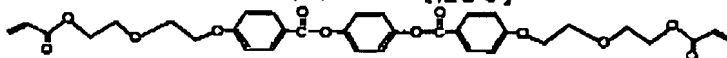
上記合成(i)で得られた化合物(V) 1.48gのメタノール/THF(100ml/15ml)溶液にPTSA 19mg(0.10mmol)を加え、室温にて4時間攪拌した。反応液に飽和炭酸水素ナトリウムを加え、エーテルにて抽出し、合わせた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。エーテルを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン/酢酸エチル=5/1(容量比))で精製し、1.06gの目的物を得た。収率100%。

【0085】 1H -NMR(CDCl₃) δ : 5.03 (br, 1H)、6.81 (m, 2H)、7.02

(m, 2H)、7.40 (m, 2H)、7.50 (m, 2H)。(iii): 4-(5-アクリロイルオキシ-3-オキサベンチルオキシ)安息香酸 4-(4-フルオロフェニルエチニル)フェニル(表1中の例示化合物34)の合成

化合物(XIV)($R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 = H, X_1 = - (CH_2 CH_2 O) -$) 1.68g(6.00mmol)と上記合成(ii)で得られた化合物(VII) 848mg(4.00mmol)の塩化メチレン溶液50mlにDCCを1.65g(8.00mmol)およびDMAPを12.2mg(0.10mmol)を加えて、室温にて16時間攪拌した。反応液を濾過後、濾液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(トルエン/酢酸エチル=9/1(容量比))で精製した。エタノール中から再結晶して582mgの目的物を得た。収率30.7%。

【0086】 1H -NMR(CDCl₃) δ : 3.83 (m, 2H)、3.92 (m, 2H)、4.23 (m, 2H)、4.38 (m, 2H)、5.88 (dd, 1H)、6.18 (dd, 1H)、6.45 (dd, 1H)、7.04 (m, 4H)、7.23 (m, 2H)、*



(5a)

この組成物の結晶相からネマチック相への相転移温度は6.9℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は16.3℃であった。また、 Δn は0.27であった。

【0092】実施例28

例示化合物20を85重量部およびキラルアクリレート化合物3aを15重量部混合し、液晶性組成物を調製した。この組成物の結晶相からコレステリック相への相転移温度は8.2℃であり、コレステリック相から等方相へ

(14)

特開2002-265421

26

* 7.50 (m, 2H)、7.60 (m, 2H)、8.15 (m, 2H)。

【0087】得られた例示化合物34の結晶相からネマチック相への相転移温度は6.2℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は14.4℃であった。また、 Δn は0.23であった。

【0088】以下に液晶組成物の調製を行なった実施例を示す。

【0089】実施例25

例示化合物18を90重量部、下記化18で示す式6aで表されるジアクリレート化合物を10重量部を混合し、液晶性組成物を調製した。

【化18】



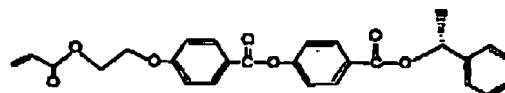
(6a)

この組成物の結晶相からネマチック相への相転移温度は6.3℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は17.7℃であった。また、 Δn は0.26であった。

【0090】実施例26

例示化合物18を80重量部、下記化19で示すキラルアクリレート化合物3aを20重量部を混合し、液晶性組成物を調製した。

【化19】



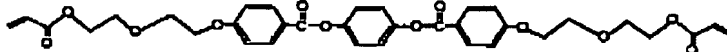
(3a)

この組成物の結晶相からコレステリック相への相転移温度は6.4℃であり、コレステリック相から等方相への相転移温度は10.7℃であった。

【0091】実施例27

例示化合物20を70重量部および下記化20で示す式5aで表される液晶性ジアクリレート化合物を30重量部混合し、液晶性組成物を調製した。

【化20】



(5a)

の相転移温度は12.5℃であった。

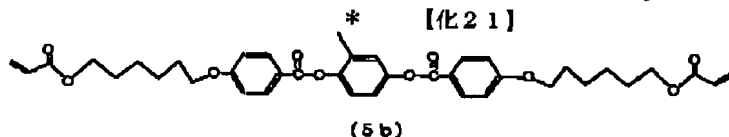
【0093】実施例29

例示化合物25を95重量部およびジアクリレート化合物6aを5重量部混合し、液晶性組成物を調製した。この組成物の結晶相からネマチック相への相転移温度は5.7℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は7.6℃であった。また、 Δn は0.26であった。

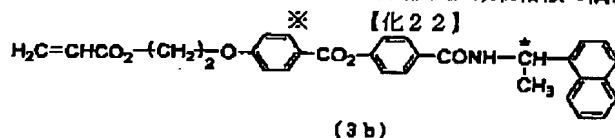
【0094】実施例30

27

例示化合物 34 を 80 重量部および液晶性ジアクリレート化合物 5a を 20 重量部混合し、液晶性組成物を調製した。この組成物の結晶相からネマチック相への相転移温度は 61℃であり、ネマチック相から等方相への相転移温度は 136℃であった。また、 Δn は 0.22 であった。



この組成物の結晶相からコレステリック相への相転移温度は 47℃であり、コレステリック相から等方相への相転移温度は 85℃であった。



液晶性アクリレート化合物（例示化合物 18）と上記化 22 で示すキラルアクリレート化合物（3b）を重量比で（例示化合物 18）：（3b）= 80：20 の割合でメチルエチルケトンに溶解させ、さらに光開始剤としてイルガキュア 907（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）を固形分（例示化合物 18）と（3b）の合計 100 重量部に対して 3 重量部加えて、液晶性組成物溶液を調製した。

【0097】（配向膜の作製）トリアセチルセルロースフィルム上にポリビニルアルコールを 0.1 μm 厚（乾燥厚み）に塗工した後、ラビング処理を行なって配向膜を作製した。

【0098】（配向フィルムの作製）液晶性組成物溶液を配向膜上にバーコーターにより塗工し、90℃で 1 分間加熱処理することにより有機溶媒の乾燥、液晶性組成物の配向を行なった。その後、高圧水銀ランプにて 1500 mJ/cm² の紫外線を照射して硬化させ、配向を固定した。得られた配向フィルムは $\lambda = 550$ nm の選択反射中心波長を示した。選択反射波長帯域 ($\Delta\lambda$) は 99 nm であった。

【0099】同様にして重量比で液晶性アクリレート化合物（例示化合物 18）：キラル化合物（3b）= 76：24 を含有する液晶性組成物溶液について液晶配向フィルムを作製した。液晶配向フィルムの $\lambda = 463$ nm、 $\Delta\lambda = 84$ nm であった。また同様にして重量比で液晶性アクリレート化合物（例示化合物 18）：キラル化合物（3b）= 83：17 を含有する液晶性組成物溶液について液晶配向フィルムを作製した。液晶配向フィルムの $\lambda = 654$ nm、 $\Delta\lambda = 118$ nm であった。なお、選択反射中心波長 (λ)、選択反射波長帯域 ($\Delta\lambda$) は分光光度計を用いて測定した反射スペクトルから決定した。

【0100】これら 3 枚の液晶配向フィルムを粘着剤で

(15)

特開 2002-265421

28

* 【0095】実施例 31

例示化合物 34 を 66 重量部、下記化 21 で示す式 5b で表される液晶性ジアクリレート化合物を 17 重量部、キラルアクリレート化合物 3a を 17 重量部混合し、液晶性組成物を調製した。

【化 21】

※ 【0096】実施例 32

(液晶性組成物溶液の調製)

【化 22】

(3b)

貼り合わせ 420 nm から 710 nm までの広帯域選択反射フィルムを得た。

【0101】（コレステリック偏光子の作製）広帯域選択反射フィルムに位相差 135 nm の位相差フィルムを粘着剤で貼り合わせてコレステリック偏光子を作製した。これを液晶ディスプレイ用バックライトの上に設置し、その上に偏光軸を平行にした偏光板を設置して輝度計（ミノルタ製 BM-7）で測定したところ、バックライト上に偏光板のみを設置したときに比べて約 1.4 倍の輝度となった。

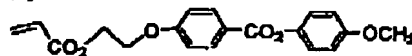
【0102】実施例 33

(位相差フィルムの作製) 液晶性アクリレート化合物

（例示化合物 20）をメチルエチルケトンに溶解させ、さらに光開始剤としてイルガキュア 907（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）を固形分（例示化合物 20）に対して 3 重量部加えて液晶性組成物を調製した。この溶液を使用して実施例 1 と同様にして液晶配向フィルムを作製した。得られた液晶配向フィルムは位相差が 430 nm であった。この配向フィルムは STN-LCD の色補償用位相差板として機能した。

【0103】比較例 1

【化 23】



実施例 32 において、例示化合物 18 の代わりに、上記化 23 で示される液晶性アクリレート化合物（相転移温度：Cr 80 N 105 I）を使用した以外は実施例 32 と同様にして 3 種類の液晶配向フィルムを作製した。得られた液晶配向フィルムの選択反射中心波長 (λ) と選択反射波長帯域それぞれ、 $\lambda = 455$ nm、 $\Delta\lambda = 46$ nm と $\lambda = 547$ nm、 $\Delta\lambda = 57$ nm と $\lambda = 650$ nm、 $\Delta\lambda = 68$ nm であった。

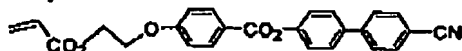
【0104】実施例 32 と同様にして、これらの 3 枚の液晶

29

配向フィルムと位相差フィルムを粘着剤で貼り合わせコレステリック偏光子を作製し、同様に評価したところ、バックライト上に偏光板のみを設置したときに比べて約1.1倍の輝度となった。

【0105】比較例2

【化24】



実施例32において、例示化合物18の代わりに、上記化24で示される液晶性アクリレート化合物（相転移温*10

(16)

特開2002-265421

30

*度: Cr 154 N 213 I) を用い、溶媒として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンとした以外は実施例32と同様にして液晶配向フィルムの作製を試みたが、液晶性アクリレート化合物の溶解性が低く、液晶温度(160℃)での加熱処理により、著しくはじいて塗膜が形成できなかった。前記液晶性組成物を、配向膜を形成した2枚のガラス板で挟むと配向した。これの選択反射中心波長(λ)と選択反射波長帯域(Δλ)はλ=556nm、Δλ=101nmであった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

FI

7-マコード(参考)

C09K 19/20

C09K 19/20

19/38

19/38

G02B 5/30

G02B 5/30

G02F 1/13

500

G02F 1/13

500

(72) 発明者 望月 周

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72) 発明者 岩谷 幸治

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山田 伸也

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 橋本 努

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中山 裕治

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 長谷川 良樹

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 小林 透

神奈川県平塚市西八幡1丁目4番11号 高
砂香料工業株式会社総合研究所内

Fターム(参考)

2H049 BA02 BA03 BA06 BA07 BA42

BA43 BB03 BB46 BC02 BC05

4H006 AA01 AB64 BJ50 BM30 BM71

BP10 BP30

4H027 BA02 BA13 BD07 BD12 CE04

4J011 CA01 CA08 CC04 CC10

4J100 AL08P AL08Q AL66Q AL66R

AL67Q AL67R AL74Q AL74R

BA02P BA02Q BA02R BA04P

BA05P BA05Q BA08P BA08Q

BA08R BA15P BA15Q BA15R

BA20Q BA34Q BA40P BA40Q

BE01P BE01Q BE07P BE04Q

BC04R BC43P BC43Q BC43R

BC44Q BC44R BC49Q BC53Q

CA01 CA04 CA05 JA32